

DOCKET NO.: 219029US0PCT

E.H.J.
6/5/02
#4**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Thomas JAWOREK et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/08284

INTERNATIONAL FILING DATE: August 24, 2000

FOR: PROCESS FOR PRODUCING SCRATCH-RESISTANT COATINGS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTIONAssistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	199 40 312.0	25 August 1999

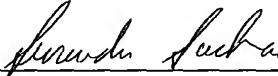
Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/08284. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)


Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

1. 1984-1985
2. 1986-1987
3. 1988-1989
4. 1990-1991
5. 1992-1993
6. 1994-1995
7. 1996-1997
8. 1998-1999
9. 2000-2001
10. 2002-2003
11. 2004-2005
12. 2006-2007
13. 2008-2009
14. 2010-2011
15. 2012-2013
16. 2014-2015
17. 2016-2017
18. 2018-2019
19. 2020-2021
20. 2022-2023
21. 2024-2025
22. 2026-2027
23. 2028-2029
24. 2030-2031
25. 2032-2033
26. 2034-2035
27. 2036-2037
28. 2038-2039
29. 2040-2041
30. 2042-2043
31. 2044-2045
32. 2046-2047
33. 2048-2049
34. 2050-2051
35. 2052-2053
36. 2054-2055
37. 2056-2057
38. 2058-2059
39. 2060-2061
40. 2062-2063
41. 2064-2065
42. 2066-2067
43. 2068-2069
44. 2070-2071
45. 2072-2073
46. 2074-2075
47. 2076-2077
48. 2078-2079
49. 2080-2081
50. 2082-2083
51. 2084-2085
52. 2086-2087
53. 2088-2089
54. 2090-2091
55. 2092-2093
56. 2094-2095
57. 2096-2097
58. 2098-2099
59. 2100-2101
60. 2102-2103
61. 2104-2105
62. 2106-2107
63. 2108-2109
64. 2110-2111
65. 2112-2113
66. 2114-2115
67. 2116-2117
68. 2118-2119
69. 2120-2121
70. 2122-2123
71. 2124-2125
72. 2126-2127
73. 2128-2129
74. 2130-2131
75. 2132-2133
76. 2134-2135
77. 2136-2137
78. 2138-2139
79. 2140-2141
80. 2142-2143
81. 2144-2145
82. 2146-2147
83. 2148-2149
84. 2150-2151
85. 2152-2153
86. 2154-2155
87. 2156-2157
88. 2158-2159
89. 2160-2161
90. 2162-2163
91. 2164-2165
92. 2166-2167
93. 2168-2169
94. 2170-2171
95. 2172-2173
96. 2174-2175
97. 2176-2177
98. 2178-2179
99. 2180-2181
100. 2182-2183
101. 2184-2185
102. 2186-2187
103. 2188-2189
104. 2190-2191
105. 2192-2193
106. 2194-2195
107. 2196-2197
108. 2198-2199
109. 2200-2201
110. 2202-2203
111. 2204-2205
112. 2206-2207
113. 2208-2209
114. 2210-2211
115. 2212-2213
116. 2214-2215
117. 2216-2217
118. 2218-2219
119. 2220-2221
120. 2222-2223
121. 2224-2225
122. 2226-2227
123. 2228-2229
124. 2230-2231
125. 2232-2233
126. 2234-2235
127. 2236-2237
128. 2238-2239
129. 2240-2241
130. 2242-2243
131. 2244-2245
132. 2246-2247
133. 2248-2249
134. 2250-2251
135. 2252-2253
136. 2254-2255
137. 2256-2257
138. 2258-2259
139. 2260-2261
140. 2262-2263
141. 2264-2265
142. 2266-2267
143. 2268-2269
144. 2270-2271
145. 2272-2273
146. 2274-2275
147. 2276-2277
148. 2278-2279
149. 2280-2281
150. 2282-2283
151. 2284-2285
152. 2286-2287
153. 2288-2289
154. 2290-2291
155. 2292-2293
156. 2294-2295
157. 2296-2297
158. 2298-2299
159. 2300-2301
160. 2302-2303
161. 2304-2305
162. 2306-2307
163. 2308-2309
164. 2310-2311
165. 2312-2313
166. 2314-2315
167. 2316-2317
168. 2318-2319
169. 2320-2321
170. 2322-2323
171. 2324-2325
172. 2326-2327
173. 2328-2329
174. 2330-2331
175. 2332-2333
176. 2334-2335
177. 2336-2337
178. 2338-2339
179. 2340-2341
180. 2342-2343
181. 2344-2345
182. 2346-2347
183. 2348-2349
184. 2350-2351
185. 2352-2353
186. 2354-2355
187. 2356-2357
188. 2358-2359
189. 2360-2361
190. 2362-2363
191. 2364-2365
192. 2366-2367
193. 2368-2369
194. 2370-2371
195. 2372-2373
196. 2374-2375
197. 2376-2377
198. 2378-2379
199. 2380-2381
200. 2382-2383
201. 2384-2385
202. 2386-2387
203. 2388-2389
204. 2390-2391
205. 2392-2393
206. 2394-2395
207. 2396-2397
208. 2398-2399
209. 2400-2401
210. 2402-2403
211. 2404-2405
212. 2406-2407
213. 2408-2409
214. 2410-2411
215. 2412-2413
216. 2414-2415
217. 2416-2417
218. 2418-2419
219. 2420-2421
220. 2422-2423
221. 2424-2425
222. 2426-2427
223. 2428-2429
224. 2430-2431
225. 2432-2433
226. 2434-2435
227. 2436-2437
228. 2438-2439
229. 2440-2441
230. 2442-2443
231. 2444-2445
232. 2446-2447
233. 2448-2449
234. 2450-2451
235. 2452-2453
236. 2454-2455
237. 2456-2457
238. 2458-2459
239. 2460-2461
240. 2462-2463
241. 2464-2465
242. 2466-2467
243. 2468-2469
244. 2470-2471
245. 2472-2473
246. 2474-2475
247. 2476-2477
248. 2478-2479
249. 2480-2481
250. 2482-2483
251. 2484-2485
252. 2486-2487
253. 2488-2489
254. 2490-2491
255. 2492-2493
256. 2494-2495
257. 2496-2497
258. 2498-2499
259. 2500-2501
260. 2502-2503
261. 2504-2505
262. 2506-2507
263. 2508-2509
264. 2510-2511
265. 2512-2513
266. 2514-2515
267. 2516-2517
268. 2518-2519
269. 2520-2521
270. 2522-2523
271. 2524-2525
272. 2526-2527
273. 2528-2529
274. 2530-2531
275. 2532-2533
276. 2534-2535
277. 2536-2537
278. 2538-2539
279. 2540-2541
280. 2542-2543
281. 2544-2545
282. 2546-2547
283. 2548-2549
284. 2550-2551
285. 2552-2553
286. 2554-2555
287. 2556-2557
288. 2558-2559
289. 2560-2561
290. 2562-2563
291. 2564-2565
292. 2566-2567
293. 2568-2569
294. 2570-2571
295. 2572-2573
296. 2574-2575
297. 2576-2577
298. 2578-2579
299. 2580-2581
300. 2582-2583
301. 2584-2585
302. 2586-2587
303. 2588-2589
304. 2590-2591
305. 2592-2593
306. 2594-2595
307. 2596-2597
308. 2598-2599
309. 2600-2601
310. 2602-2603
311. 2604-2605
312. 2606-2607
313. 2608-2609
314. 2610-2611
315. 2612-2613
316. 2614-2615
317. 2616-2617
318. 2618-2619
319. 2620-2621
320. 2622-2623
321. 2624-2625
322. 2626-2627
323. 2628-2629
324. 2630-2631
325. 2632-2633
326. 2634-2635
327. 2636-2637
328. 2638-2639
329. 2640-2641
330. 2642-2643
331. 2644-2645
332. 2646-2647
333. 2648-2649
334. 2650-2651
335. 2652-2653
336. 2654-2655
337. 2656-2657
338. 2658-2659
339. 2660-2661
340. 2662-2663
341. 2664-2665
342. 2666-2667
343. 2668-2669
344. 2670-2671
345. 2672-2673
346. 2674-2675
347. 2676-2677
348. 2678-2679
349. 2680-2681
350. 2682-2683
351. 2684-2685
352. 2686-2687
353. 2688-2689
354. 2690-2691
355. 2692-2693
356. 2694-2695
357. 2696-2697
358. 2698-2699
359. 2700-2701
360. 2702-2703
361. 2704-2705
362. 2706-2707
363. 2708-2709
364. 2710-2711
365. 2712-2713
366. 2714-2715
367. 2716-2717
368. 2718-2719
369. 2720-2721
370. 2722-2723
371. 2724-2725
372. 2726-2727
373. 2728-2729
374. 2730-2731
375. 2732-2733
376. 2734-2735
377. 2736-2737
378. 2738-2739
379. 2740-2741
380. 2742-2743
381. 2744-2745
382. 2746-2747
383. 2748-2749
384. 2750-2751
385. 2752-2753
386. 2754-2755
387. 2756-2757
388. 2758-2759
389. 2760-2761
390. 2762-2763
391. 2764-2765
392. 2766-2767
393. 2768-2769
394. 2770-2771
395. 2772-2773
396. 2774-2775
397. 2776-2777
398. 2778-2779
399. 2780-2781
400. 2782-2783
401. 2784-2785
402. 2786-2787
403. 2788-2789
404. 2790-2791
405. 2792-2793
406. 2794-2795
407. 2796-2797
408. 2798-2799
409. 2800-2801
410. 2802-2803
411. 2804-2805
412. 2806-2807
413. 2808-2809
414. 2810-2811
415. 2812-2813
416. 2814-2815
417. 2816-2817
418. 2818-2819
419. 2820-2821
420. 2822-2823
421. 2824-2825
422. 2826-2827
423. 2828-2829
424. 2830-2831
425. 2832-2833
426. 2834-2835
427. 2836-2837
428. 2838-2839
429. 2840-2841
430. 2842-2843
431. 2844-2845
432. 2846-2847
433. 2848-2849
434. 2850-2851
435. 2852-2853
436. 2854-2855
437. 2856-2857
438. 2858-2859
439. 2860-2861
440. 2862-2863
441. 2864-2865
442. 2866-2867
443. 2868-2869
444. 2870-2871
445. 2872-2873
446. 2874-2875
447. 2876-2877
448. 2878-2879
449. 2880-2881
450. 2882-2883
451. 2884-2885
452. 2886-2887
453. 2888-2889
454. 2890-2891
455. 2892-2893
456. 2894-2895
457. 2896-2897
458. 2898-2899
459. 2900-2901
460. 2902-2903
461. 2904-2905
462. 2906-2907
463. 2908-2909
464. 2910-2911
465. 2912-2913
466. 2914-2915
467. 2916-2917
468. 2918-2919
469. 2920-2921
470. 2922-2923
471. 2924-2925
472. 2926-2927
473. 2928-2929
474. 2930-2931
475. 2932-2933
476. 2934-2935
477. 2936-2937
478. 2938-2939
479. 2940-2941
480. 2942-2943
481. 2944-2945
482. 2946-2947
483. 2948-2949
484. 2950-2951
485. 2952-2953
486. 2954-2955
487. 2956-2957
488. 2958-2959
489. 2960-2961
490. 2962-2963
491. 2964-2965
492. 2966-2967
493. 2968-2969
494. 2970-2971
495. 2972-2973
496. 2974-2975
497. 2976-2977
498. 2978-2979
499. 2980-2981
500. 2982-2983
501. 2984-2985
502. 2986-2987
503. 2988-2989
504. 2990-2991
505. 2992-2993
506. 2994-2995
507. 2996-2997
508. 2998-2999
509. 3000-3001
510. 3002-3003
511. 3004-3005
512. 3006-3007
513. 3008-3009
514. 3010-3011
515. 3012-3013
516. 3014-3015
517. 3016-3017
518. 3018-3019
519. 3020-3021
520. 3022-3023
521. 3024-3025
522. 3026-3027
523. 3028-3029
524. 3030-3031
525. 3032-3033
526. 3034-3035
527. 3036-3037
528. 3038-3039
529. 3040-3041
530. 3042-3043
531. 3044-3045
532. 3046-3047
533. 3048-3049
534. 3050-3051
535. 3052-3053
536. 3054-3055
537. 3056-3057
538. 3058-3059
539. 3060-3061
540. 3062-3063
541. 3064-3065
542. 3066-3067
543. 3068-3069
544. 3070-3071
545. 3072-3073
546. 3074-3075
547. 3076-3077
548. 3078-3079
549. 3080-3081
550. 3082-3083
551. 3084-3085
552. 3086-3087
553. 3088-3089
554. 3090-3091
555. 3092-3093
556. 3094-3095
557. 3096-3097
558. 3098-3099
559. 3100-3101
560. 3102-3103
561. 3104-3105
562. 3106-3107
563. 3108-3109
564. 3110-3111
565. 3112-3113
566. 3114-3115
567. 3116-3117
568. 3118-3119
569. 3120-3121
570. 3122-3123
571. 3124-3125
572. 3126-3127
573. 3128-3129
574. 3130-3131
575. 3132-3133
576. 3134-3135
577. 3136-3137
578. 3138-3139
579. 3140-3141
580. 3142-3143
581. 3144-3145
582. 3146-3147
583. 3148-3149
584. 3150-3151
585. 3152-3153
586. 3154-3155
587. 3156-3157
588. 3158-3159
589. 3160-3161
590. 3162-3163
591. 3164-3165
592. 3166-3167
593. 3168-3169
594. 3170-3171
595. 3172-3173
596. 3174-3175
597. 3176-3177
598. 3178-3179
599. 3180-3181
600. 3182-3183
601. 3184-3185
602. 3186-3187
603. 3188-3189
604. 3190-3191
605. 3192-3193
606. 3194-3195
607. 3196-3197
608. 3198-3199
609. 3200-3201
610. 3202-3203
611. 3204-3205
612. 3206-3207
613. 3208-3209
614. 3210-3211
615. 3212-3213
616. 3214-3215
617. 3216-3217
618. 3218-3219
619. 3220-3221
620. 3222-3223
621. 3224-3225
622. 3226-3227
623. 3228-3229
624. 3230-3231
625. 3232-3233
626. 3234-3235
627. 3236-3237
628. 3238-3239
629. 3240-3241
630. 3242-3243
631. 3244-3245
632. 3246-3247
633. 3248-3249
634. 3250-3251
635. 3252-3253
636. 3254-3255
637. 3256-3257
638. 3258-3259
639. 3260-3261
640. 3262-3263
641. 3264-3265
642. 3266-3267
643. 3268-3269
644. 3270-3271
645. 3272-3273
646. 3274-3275
647. 3276-3277
648. 3278-3279
649. 3280-3281
650. 3282-3283
651. 3284-3285
652. 3286-3287
653. 3288-3289
654. 3290-3291
655. 3292-3293
656. 3294-3295
657. 3296-3297
658. 3298-3299
659. 3300-3301
660. 3302-3303
661. 3304-3305
662. 3306-3307
663. 3308-3309
664. 3310-3311
665. 3312-3313
666. 3314-3315
667. 3316-3317
668. 3318-3319
669. 3320-3321
670. 3322-3323
671. 3324-3325
672. 3326-3327
673. 3328-3329
674. 3330-3331
675. 3332-3333
676. 3334-3335
677. 3336-3337
678. 3338-3339
679. 3340-3341
680. 3342-3343
681. 3344-3345
682. 3346-3347
683. 3348-3349
684. 3350-3351
685. 3352-3353
686. 3354-3355
687. 3356-3357
688. 3358-3359
689. 3360-3361
690. 3362-3363
691. 3364-3365
692. 3366-3367
693. 3368-3369
694. 3370-3371
695. 3372-3373
696. 3374-3375
697. 3376-3377
698. 3378-3379
699. 3380-3381
700. 3382-3383
701. 3384-3385
702. 3386-3387
703. 3388-3389
704. 3390-3391
705. 3392-3393
706. 3394-3395
707. 3396-3397
708. 3398-3399
709. 3400-3401
710. 3402-3403
711. 3404-3405
712. 3406-3407
713. 3408-3409
714. 3410-3411
715. 3412-3413
716. 3414-3415
717. 3416-3417
718. 3418-3419
719. 3420-3421
720. 3422-3423
721. 3424-3425
722. 3426-3427
723. 3428-3429
724. 3430-3431
725. 3432-3433
726. 3434-3435
727. 3436-3437
728. 3438-3439
729. 3440-3441
730. 3442-3443
731. 3444-3445
732. 3446-3447
733. 3448-3449
734. 3450-3451
735. 3452-3453
736. 3454-3455
737. 3456-3457
738. 3458-3459
739. 3460-3461
740. 3462-3463
741. 3464-3465
742. 3466-3467
743. 3468-3469
744. 3470-3471
745. 3472-3473
746. 3474-3475
747. 3476-3477
748. 3478-3479
749. 3480-3481
750. 3482-3483
751. 3484-3485
752. 3486-3487
753. 3488-3489
754. 3490-3491
755. 3492-3493
756. 3494-3495
757. 3496-3497
758. 3498-3499
759. 3500-3501
760. 3502-3503
761. 3504-3505
762. 3506-3507
763. 3508-3509
764. 3510-3511
765. 3512-3513
766. 3514-3515
767. 3516-3517
768. 3518-3519
769. 3520-3521
770. 3522-3523
771. 3524-3525
772. 3526-3527
773. 3528-3529
774. 3530-3531
775. 3532-3533
776. 3534-3535
777. 3536-3537
778. 3538-3539
779. 3540-3541
780.

REC'D 30 OCT 2000 #2

WIPO PCT



EP 00/08284

4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Aktenzeichen:

199 40 312.0

Anmeldetag:

25. August 1999

Anmelder/Inhaber:

BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen

IPC:

B 05 D 3/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. August 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen auf Basis von strahlungshärtbaren Beschichtungsmitteln.

- 10 Beschichtungsmittel, die durch UV-Strahlung aushärten, werden in der Technik für die Herstellung hochwertiger Beschichtungen eingesetzt. Bei strahlungshärtbaren Beschichtungsmitteln handelt es sich in der Regel um fließfähige Zubereitungen auf Basis von Polymeren oder Oligomeren mit vernetzungsaktiven Gruppen, die bei
- 15 Einwirkung von UV-Strahlung eine Vernetzungsreaktion miteinander eingehen. Hierdurch kommt es zur Bildung eines hochmolekularen Netzwerks und damit zur Ausbildung eines festen, polymeren Films. Im Unterschied zu den bislang häufig eingesetzten thermisch härtbaren Beschichtungsmitteln können strahlungshärtbare Beschich-
- 20 tungsmittel frei von Lösungs- oder Dispergiermitteln eingesetzt werden. Zudem zeichnen sie sich durch sehr kurze Härtingszeiten aus, was insbesondere bei der kontinuierlichen Verarbeitung in Lackierstraßen von Vorteil ist.
- 25 Durch UV-Strahlung härtbare Beschichtungsmittel weisen in der Regel eine hohe Oberflächenhärte und eine gute Chemikalienresistenz auf. Seit einiger Zeit besteht der Wunsch nach Beschichtungen, die eine hohe Kratzfestigkeit aufweisen, damit die Beschichtung beispielsweise beim Reinigen nicht beschädigt wird und ihren
- 30 Glanz verliert. Gleichzeitig sollen die Beschichtungen die bei strahlungsgehärteten Beschichtungen üblicherweise erreichten Eigenschaften beibehalten.

- In der Literatur wurden verschiedentlich die physikalischen Vorgänge bei der Erzeugung von Kratzern und die Zusammenhänge zwischen der Kratzfestigkeit und anderen physikalischen Kenngrößen der Beschichtung beschrieben (zu kratzfesten Beschichtungen siehe z.B. J. L. Courter, 23rd Annual International Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium, New Orleans 1996).

40

- Für die quantitative Beurteilung der Kratzfestigkeit einer Beschichtung sind verschiedene Prüfmethode beschrieben. Beispiele sind die Prüfung mittels des BASF-Bürstentests (P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seite 27 - 37),
- 45 mittels der Waschbürstenanlage der Firma AMTEC oder verschiedene Prüfmethode analog Ritzhärtemessungen, wie sie beispielsweise von G. Jüttner, F. Meyer, G. Menning, Kunststoffe 1988, 88,

2038 - 42, beschrieben werden. Ein weiterer Test zur Bestimmung der Kratzfestigkeit ist in European Coatings Journal 4/99, S. 100 bis 106 beschrieben.

- 5 Nach dem heutigen Stand der Entwicklung werden drei Wege zu kratzfesten Oberflächen diskutiert, die grundsätzlich auch auf UV-härtende Systeme übertragbar sind.

- Der erste Weg beruht auf der Erhöhung der Härte des Beschichtungsmaterials. So beschreibt beispielsweise die EP-A 544 465 Beschichtungsmittel für kratz feste Beschichtungen, das kolloidales Siliciumdioxid und Hydrolyseprodukte von Alkoxysilylacrylaten enthält. Die Erhöhung der Härte beruht hier auf der Einarbeitung des Siliciumdioxids in die Polymermatrix der Beschichtung. Die hohe Härte geht jedoch zu Lasten anderer Eigenschaften, wie der Eindringtiefe oder der Haftung, die für Beschichtungsmaterialien unerlässlich sind.

- Der zweite Weg beruht darauf, das Beschichtungsmaterial so zu wählen, dass es beim Verkratzen im reversiblen Deformationsbereich beansprucht wird. Es handelt sich um Materialien, die eine hohe reversible Deformation zulassen. Der Verwendung von Elastomeren als Beschichtungsmaterial sind jedoch Grenzen gesetzt. Derartige Beschichtungen zeigen meist eine schlechte Chemikalienstabilität.

- Ein dritter Ansatz versucht, Beschichtungen mit zähem, d. h. plastischem Deformationsverhalten zu erzeugen und gleichzeitig die beim Verkratzen auftretende Schubspannung innerhalb des Beschichtungsmaterials möglichst klein zu halten. Dies gelingt durch Reduktion des Reibungskoeffizienten, z. B. durch Verwendung von Wachsen oder Slipadditiven. Lackadditive für UV-härtende Systeme werden beispielsweise in B. Hackl, J. Dauth, M. Dreyer; Farbe & Lack 1997, 103, 32 - 36 beschrieben.

- In der US 5,700,576 wird eine UV-härtende, kratz feste Beschichtung beschrieben, die 1 - 30 Gew.-% eines prepolymeren Verdickers mit Thiolgruppen und 20 - 80 Gew.-% eines oder mehrerer polyfunktioneller Acrylate oder Methacrylate sowie Verdünner, insbesondere Reaktivverdünner, die eine radikalisch polymerisierbare Gruppe enthalten, Radikalstarter und weitere übliche Additive für die Lackherstellung enthalten. Die Polymerisation und damit Aushärtung der Beschichtung wird durch Bestrahlung mit UV-Licht, z. B. unter Inertgas, ausgelöst.

45

Die zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen vorgeschlagenen Lösungswege vermögen jedoch nicht zu befriedigen, da sie vergleichsweise aufwendig sind und die übrigen Beschichtungseigenschaften nicht zufriedenstellend sind.

5

- In einer anderen Erfindung, die Gegenstand einer parallelen Anmeldung ist, wurde gefunden, dass die Herstellung kratzfester Beschichtungen mit ausgewogenem Eigenschaftsprofil gelingt, wenn man eine strahlungshärtbare Beschichtung auf Basis von Urethan-
- 10 acrylaten unter Inertgasbedingungen aushärtet. Inertgase enthalten in der Regel nicht mehr als 500 ppm Sauerstoff, was unter Normalbedingungen einem Sauerstoffpartialdruck von weniger als 0,05 kPa entspricht. Der weitgehende Ausschluss von Sauerstoff verlangt eine aufwendige Technologie. Zum Ausschluss von Sauer-
- 15 stoff muss bei Körpern, d. h. nicht flächigen Gegenständen mit einer dreidimensionalen Gestaltung, die Härtung der Beschichtung in nach außen abgeschlossene Kammern erfolgen, die konsequent unter Inertgasatmosphäre gehalten werden. Dies würde insbesondere bei kontinuierlich arbeitenden Lackierstraßen eine aufwendige
- 20 Schleusentechnik erfordern und wäre daher nicht wirtschaftlich.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile des Standes der Technik

25 überwindet.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die Herstellung kratzfester Beschichtungen gelingt, wenn man ein übliches strahlungshärtbares Beschichtungsmittel durch Einwirkung ultravioletter Strahlung in einer sauerstoffhaltigen Schutzgasatmosphäre

30 härtet, die einen Sauerstoffpartialdruck von nicht mehr als 18 kPa aufweist, ohne dass strikte Inertgasbedingungen erforderlich sind.

35 Demnach betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen, umfassend die folgenden Schritte:

- Aufbringen wenigstens eines durch UV-Strahlung härtbaren Beschichtungsmittels auf wenigstens eine Oberfläche eines zu beschichtenden Gegenstands, wobei das Beschichtungsmittel wenigstens ein Polymer und/oder Oligomer P1 mit im Mittel wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung pro Molekül umfasst,

45

- Aushärten des Beschichtungsmittels durch Einwirkung von UV-Strahlung,

das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Aushärten des Beschichtungsmittels unter einem sauerstoffhaltigen Schutzgas durchführt, das einen Sauerstoffpartialdruck im Bereich von 0,2 bis 18 kPa aufweist.

Ein Sauerstoffpartialdruck von 18 kPa entspricht bei einem unter Normaldruck befindlichen Schutzgas einem Volumenanteil des Sauerstoffs von etwa 20 Vol-%. Unter gleichen Bedingungen entspricht ein Sauerstoffpartialdruck von 0,2 kPa einem Volumenanteil des Sauerstoffs von 2200 ppm Sauerstoff im Schutzgas. (vgl. auch E.W. Bader /Hrsg.), Handbuch der gesamten Arbeitsmedizin, Bd. 1 Urban und Schwarzenberg, Berlin, München, Wien 1961, S. 665). Ein Sauerstoffpartialdruck von 9 kPa entspricht 10 Vol-% Sauerstoff im Schutzgas.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es lediglich erforderlich, dass die Sauerstoffkonzentration in den Bereichen, wo die Härtung stattfindet, im Moment ihrer Belichtung mit UV-Strahlung einer Sauerstoffkonzentration von weniger als 18 kPa ausgesetzt sind. Die relevanten Bereiche sind die mit den strahlungshärtbaren Beschichtungsmitteln versehenen Oberflächenbereiche des zu beschichtenden Gegenstands im Moment ihrer Belichtung mit UV-Strahlung. Zur Erreichung einer optimalen Kratzfestigkeit beträgt der Sauerstoffpartialdruck vorzugsweise nicht mehr als 17 kPa (≈ 19 Vol-%), insbesondere nicht mehr als 15,3 kPa (≈ 17 Vol-%) und besonders bevorzugt nicht mehr als 13,5 kPa (≈ 15 Vol-%). Optimale Härtungsergebnisse erzielt man in der Regel bei Sauerstoffpartialdrücken im Bereich von 0,5 kPa bis 10 kPa (≈ 5.500 ppm - 11 Vol-%), insbesondere im Bereich von 0,5 bis 6,3 kPa (≈ 5.500 ppm - 7 Vol-%). Typischerweise wird der Sauerstoffpartialdruck einen Wert von 0,5 kPa, insbesondere 0,9 kPa (≈ 1 Vol-%), 1,8 kPa (≈ 2 Vol-%) oder 2,5 kPa (≈ 3 Vol-%) nicht unterschreiten.

Als Schutzgase kommen inerte Gase wie Stickstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Edelgase, z. B. Argon, und deren Mischungen mit Luft oder Sauerstoff in Betracht, wobei als inerte Gase Argon und Stickstoff und insbesondere Stickstoff bevorzugt sind.

Als Polymere P1 für die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren Zubereitungen kommen grundsätzlich alle Polymere und oder Oligomere in Frage, die im Mittel wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung je Polymer- bzw. Oligomermolekül aufweisen, welche

sich unter Einwirkung elektromagnetischer Strahlung, wie UV-Strahlung, radikalisch polymerisieren lassen.

In der Regel wird der Gehalt ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen in P1 im Bereich von 0,01 bis 1,0 mol/100 g P1, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 0,8 mol/100 g P1 und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,6 mol/100 g P1, liegen. Die Begriffe Polymer und Oligomer umfassen hier und im Folgenden Polymerisate, Polykondensate und Polyadditionsprodukte, chemisch modifizierte Polymere als auch Prepolymere. Geeignete Prepolymere sind z. B. erhältlich durch Umsetzung von polyfunktionellen Verbindungen, welche wenigstens zwei reaktive Gruppen aufweisen, mit monofunktionellen oder polyfunktionellen Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und wenigstens eine reaktive Gruppe aufweisen, welche mit den reaktiven Gruppen der vorgenannten polyfunktionellen Verbindungen unter Bindungsbildung reagieren kann.

Die Polymere bzw. Oligomere weisen in der Regel ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_N von wenigstens 400 g/mol auf. Vorzugsweise beträgt M_N maximal 50.000 und liegt insbesondere im Bereich von 500 bis 5.000.

Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Beschichtungsmittel eingesetzt deren Polymere oder Oligomere P1 pro Molekül im Mittel wenigstens 2 und besonders bevorzugt 3 bis 6 Doppelbindungen aufweisen.

Bevorzugt weisen die Polymere oder Oligomere P1 ein Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis 2.000, besonders bevorzugt von 500 bis 900, auf.

Ausserdem weisen die strahlungshärtbaren Beschichtungsmittel bevorzugt eine Viskosität von 250 bis 11.000 mPas (bestimmt mittels Rotations-Viskosimeter nach DIN EN ISO 3319) auf.

Derartige strahlungshärtbare Polymere und/oder Oligomere P1 sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Eine Übersicht über derartige Beschichtungsmittel findet sich beispielsweise in P.K.T. Oldring (Herausgeber) Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulations for Coatings and Paints, Vol. II, SITA Technology, London 1991. Auf den Inhalt dieses Werks wird, soweit es strahlungshärtbare Beschichtungsmittel beschreibt, in vollem Umfang Bezug genommen.

In den Polymeren oder Oligomeren P1 weisen die Doppelbindungen in der Regel eine Vinyliden-Struktur ($\text{CH}_2=\text{CR}$ -Struktur mit $\text{R} = \text{H}$ oder CH_3) auf, die von Vinyl-, Allyl-, Methallylestern, -ethern oder

-aminen oder von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Amiden abgeleitet ist. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden solche Polymere und/oder Oligomere P1 bevorzugt, deren Doppelbindungen in Form von Acrylat-,
5 Methacrylat-, Acryl-amid- oder Methacrylamidgruppen vorliegen. Beispiele hierfür sind Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate. Besonders bevorzugte Polymere und/oder Oligomere P1
10 sind ausgewählt unter Urethan(meth)acrylaten, Polyester(meth)acrylaten, Oligoether(meth)acrylaten und Epoxid(meth)acrylaten, wobei im Hinblick auf die Witterungsstabilität der Beschichtungen Urethan(meth)acrylaten und Poly-
15 ester(meth)acrylaten, insbesondere aliphatische Urethanacrylate, besonders bevorzugt werden.

Bei den Silicon(meth)acrylaten handelt es sich in der Regel um lineare oder cyclische Polydimethylsiloxane, die Acryl- und/oder Methacrylgruppen aufweisen, welche über ein Sauerstoffatom oder
20 über eine Alkylengruppe mit den Siliciumatomen des Polydimethylsiloxangrundgerüsts verbunden sind. Siliconacrylate sind beispielsweise in P.K.T. Oldring (siehe oben), S. 135 bis S. 152 beschrieben. Auf die dort gemachte Offenbarung wird hiermit im vollen Umfang Bezug genommen.

25 Geeignete ethylenisch ungesättigte Epoxidacrylate sind insbesondere die Umsetzungsprodukte von Epoxygruppen enthaltenden Verbindungen oder Oligomeren mit Acrylsäure oder Methacrylsäure. Typische Epoxygruppen enthaltende Verbindungen sind die Polyglycidylether mehrwertiger Alkohole. Hierzu zählen die Diglycidylether
30 des Bisphenols A und seiner Derivate, ferner die Diglycidylether von Oligomeren des Bisphenols A, wie sie durch Umsetzung von Bisphenol A mit dem Diglycidylether des Bisphenols A erhältlich sind, weiterhin die Polyglycidylether von Novolacken. Die Umsetzungsprodukte der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure mit den vor-
35 genannten Epoxiden können zusätzlich mit primären oder sekundären Aminen modifiziert werden. Ferner können durch Umsetzung von OH-Gruppen in Epoxidharzen mit geeigneten Derivaten ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z. B. den Säurechloriden, weitere ethy-
40 lenisch ungesättigte Gruppen in die Epoxid(meth)acrylate eingeführt werden. Epoxid(meth)acrylate sind dem Fachmann hinreichend bekannt und kommerziell erhältlich. Wegen weiterer Details wird auf P.K.T. Oldring, S. 37 bis S. 68 sowie die dort zitierte Literatur, verwiesen.

45

Unter Melaminacrylaten versteht man die Umsetzungsprodukte von Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukten mit Hydroxyalkylestern der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, sowie mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder mit deren esterbildenden Derivaten. Geeignete Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukte sind beispielsweise Hexamethylolmelamin (HMM) und Hexamethoxymethylolmelamin (HMMM). Ferner können sowohl HMM als auch HMMM mit den Amiden ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z. B. Acrylsäureamid oder Methacrylsäureamid, zu ethylenisch ungesättigten Melamin(meth)acrylaten modifiziert werden. Melamin(meth)acrylate sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in P.K.T. Oldring, S. 208 bis S. 214 sowie in der EP-A 464 466 und der DE-A 25 50 740 beschrieben, auf die wegen weiterer Details hiermit verwiesen wird.

15 Polyester(meth)acrylate sind dem Fachmann ebenfalls bekannt. Sie sind nach verschiedenen Methoden erhältlich. Beispielsweise kann man Acrylsäure und/oder Methacrylsäure direkt als Säurekomponente beim Aufbau der Polyester einsetzen. Daneben besteht die Möglichkeit, Hydroxyalkylester der (Meth)Acrylsäure als Alkoholkomponente direkt beim Aufbau der Polyester einzusetzen.

Bevorzugt werden die Polyester(meth)acrylate durch Umsetzung von hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern mit Acryl- oder Methacrylsäure oder deren esterbildenden Derivaten hergestellt. Man kann auch von carboxylgruppenhaltigen Polyestern ausgehen, die dann mit einem Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Nicht umgesetzte (Meth)Acrylsäure kann durch Auswaschen, Destillieren oder bevorzugt durch Umsetzen mit einer äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, wie z. B. Triphenylphosphin, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Die Produkte dieser Umsetzung verbleiben in der Regel in dem strahlungshärtbaren Beschichtungsmittel und werden bei der Härtung in das Polymernetzwerk eingebaut. Wegen weiterer Details sei auf P.K.T. Oldring, S. 123 bis S. 135, verwiesen. Ihr zahlenmittleres Molekulargewicht liegt in der Regel im Bereich von 500 bis 10.000 und vorzugsweise im Bereich von 800 bis 3.000.

Geeignete Hydroxylgruppen enthaltende Polyester für die Herstellung der Polyester(meth)acrylate können in üblicher Weise durch Polykondensation von zwei- oder mehrwertigen Carbonsäuren mit Diolen und oder Polyolen hergestellt werden, wobei die OH-Gruppen tragende Komponente im Überschuss eingesetzt wird. Entsprechend werden Carboxylgruppen enthaltende Polyester hergestellt, indem man die Carboxylgruppen enthaltende Komponente im Überschuss anwendet. Als Carbonsäurekomponente kommen in diesem Fall aliphatische und/oder aromatische C₃-C₃₆-Carbonsäuren, deren Ester und An-

- hydride in Frage. Hierzu zählen Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Glutarsäureanhydrid, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, 5 Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäure und Pyromellithsäureanhydrid. Als Diolkomponente kommt z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 10 2-Ethyl-1,4-butandiol, Dimethylolcyclohexan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, deren Gemische sowie ferner Polyadditionspolymerisate cyclischer Ether, wie Polytetrahydrofuran, Polyethylenglykol und Polypropylenglykol in Frage. Als höherwertige Alkohole kommen insbesondere drei- bis sechswertige Alkohole, wie Glyce- 15 rin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Sorbit, Erythrit und 1,3,5-Trihydroxybenzol sowie die alkoxylierten Derivate der vorgenannten höherwertigen Alkohole in Frage.
- 20 Polyether(meth)acrylate sind dem Fachmann ebenfalls prinzipiell bekannt. Polyether(meth)acrylate sind aufgebaut aus einem Polyethergrundkörper, der an seinen Enden Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen aufweist. Der Polyethergrundkörper ist beispielsweise durch gezielte Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid oder 25 Propylenoxid oder durch Umsetzung eines mehrwertigen Alkohols, beispielsweise eines Alkohols, der oben als Polyolkomponente für die Herstellung von Polyestern genannt wurde, mit Epoxiden wie Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhältlich. Dieser Polyethergrundkörper enthält noch freie OH-Gruppen, die nach bekannten 30 Verfahren mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, oder esterbildenden Derivaten wie Säurechloriden, C₁-C₄-Alkylestern oder Anhydriden verestert werden können (vgl. z. B. Houben-Weyl, Band XIV, 2, Makromolekulare Stoffe II, (1963)). Als Polyether kommen auch Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans und des Oxetans in 35 Betracht.

- Eine Flexibilisierung der Polyether(meth)acrylate und der Polyester(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, dass entsprechende OH-funktionelle Prepolymere bzw. Oligomere (Polyether- 40 oder Polyester-Basis) mit längerkettigen, aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen, wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder Dimerfettsäuren, umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder auch nach der Addition 45 von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Prepolymere durchgeführt werden.

Bei den erfindungsgemäß bevorzugten Urethan(meth)acrylaten handelt es sich in der Regel um oligomere Verbindungen, die Urethangruppen und Acryloxyalkyl- bzw. Methacryloxyalkyl-Gruppen oder (Meth)acrylamidoalkyl-Gruppen aufweisen. Urethan(meth)acrylate weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_N im Bereich von 500 bis 5.000, vorzugsweise im Bereich von 500 bis 2.000 Dalton auf (stimmt mittels GPC anhand authentischer Vergleichsproben). Erfindungsgemäß bevorzugt sind Urethan(meth)acrylate mit im Mittel wenigstens zwei Doppelbindungen, insbesondere mit im Mittel drei bis sechs Doppelbindungen pro Molekül. Die erfindungsgemäß besonders bevorzugten aliphatischen Urethan(meth)acrylat-Prepolymere PU sind im Wesentlichen frei von aromatischen Strukturelementen, wie Phenylen oder Naphthylen oder substituierten Phenylen- oder Naphthylen-Gruppen.

15

Die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Urethan(meth)acrylate oder ihre Mischungen mit einem Reaktivverdünner weisen vorzugsweise eine Viskosität (bestimmt mit einem Rotations-Viskosimeter DIN EN ISO 3319) im Bereich von 250 bis 11.000 mPa.s, insbesondere im Bereich von 2.000 bis 7.000 mPa.s auf.

Die aliphatischen Urethan(meth)acrylate sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und können beispielsweise wie in der EP-A-203 161 beschrieben hergestellt werden. Auf diese Schrift wird, soweit die Urethan(meth)acrylate und ihre Herstellung betrifft, in vollem Umfang Bezug genommen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Urethan(meth)acrylate sind erhältlich, indem man wenigstens 25 % der Isocyanatgruppen einer Isocyanatgruppen enthaltenden Verbindung (Komponente A) mit wenigstens einem Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure (Komponente B) gegebenenfalls mit wenigstens einer weiteren Verbindung, die wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppe aufweist (Komponente C), beispielsweise Kettenverlängerungsmittel C1, umsetzt.

Die relativen Mengen an Komponente A, B und C werden dabei bevorzugt so gewählt, dass

1. das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen in Komponente A zu den reaktiven Gruppen in Komponente C zwischen 3:1 und 1:2, bevorzugt zwischen 3:1 und 1,1:1 und insbesondere bei etwa 2:1 liegt und
2. die Hydroxygruppen der Komponente B der stöchiometrischen Menge der freien Isocyanatgruppen der Komponente A, d. h. der Differenz aus der Gesamtzahl der Isocyanatgruppen der

Komponente A abzüglich der reaktiven Gruppen der Komponente C, (oder abzüglich der zur Reaktion gebrachten, reaktiven Gruppen der Komponente C, sofern nur ein Teilumsatz der reaktiven Gruppen beabsichtigt ist) entsprechen.

5

Bevorzugt enthält das Urethan(meth)acrylat keine freien Isocyanatgruppen. In einer vorteilhaften Ausführungsform wird daher die Komponente B im stöchiometrischen Verhältnis mit den freien Isocyanatgruppen des Umsetzungsprodukts aus Komponente A und Komponente C umgesetzt.

10

Die Urethan(meth)acrylate können auch in der Weise hergestellt werden, dass man zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines niedermolekularen Di- oder Polyisocyanats als Komponente A mit

mindestens einem Hydroxyalkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure als Komponente B umsetzt und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit der Komponente C, z. B. einem Kettenverlängerungsmittel C1, umsetzt. Dabei können auch Gemische von Kettenverlängerungsmitteln eingesetzt werden.

20

Auch in diesem Fall werden die relativen Mengen an Komponente A, B und C so gewählt, dass das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3:1 und 1:2, bevorzugt bei 2:1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen Isocyanatgruppen zu den Hydroxygruppen des Hydroxyalkylesters 1:1 beträgt.

25

Unter Isocyanatgruppen enthaltende Verbindungen A versteht man hier und im Folgenden niedermolekulare, aliphatische oder aromatische Di- oder Polyisocyanate sowie aliphatische oder aromatische, Isocyanatgruppen enthaltende Polymere oder Oligomere (Prepolymere) mit wenigstens zwei und vorzugsweise drei bis sechs freien Isocyanatgruppen pro Molekül. Die Grenzen zwischen den niedermolekularen Di- oder Polyisocyanaten bzw. den Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren ist fließend. Typische Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere weisen in der Regel ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 500 bis 5.000 Dalton, vorzugsweise im Bereich von 500 bis 2.000 Dalton auf. Die niedermolekularen Di- oder Polyisocyanate weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht unterhalb 500 Dalton, insbesondere unterhalb 300 Dalton auf.

30

35

40

Typische niedermolekulare aliphatische Di- oder Polyisocyanate sind Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Octamethylen-diisocyanat, Decamethylen-diisocyanat, Dodecamethylen-diisocyanat, Tetradecamethylen-diisocyanat, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4,4-tetramethylhexan, 1,2-,

45

1,3- oder 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (= Isophorondiisocyanat), 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, sowie die Uretdione, Biurethe, Cyanurate und Allophanate der vorgenannten Diisocyanate. Beispiel für aromatische Di- oder Polyisocyanate sind Diisocyanate, wie 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, Tetramethylxylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 4,4'- und 2,4-Diisocyanatodiphenylmethan, p-Xylendiisocyanat, sowie Isopropenyldimethyltoluylendiisocyanat sowie die Uretdione, Biurete, Cyanurate und Allophanate der vorgenannten aromatischen Diisocyanate.

Bei den Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten handelt es sich insbesondere um einfache Trisisocyanato-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratrings aufweisenden Homologen. Beispielsweise sind hier das Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats und das Cyanurat des Toluoldiisocyanats genannt, die im Handel erhältlich sind. Cyanurate werden bevorzugt bei der Herstellung von Urethan(meth)acrylaten eingesetzt.

Bei Uretdioniisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten. Die Uretdioniisocyanate können z. B. als alleinige Komponente oder im Gemisch mit anderen Polyisocyanaten, insbesondere den Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanaten zur Herstellung von Urethan(meth)acrylaten eingesetzt werden. Geeignete Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate weisen vorzugsweise einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5 auf.

Allophanate der Diisocyanate können beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Diisocyanaten mit einfachen, mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen erhalten werden. Für die Herstellung von Urethan(meth)acrylaten geeignete Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

Geeignete Hydroxyalkylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure (Komponente B) sind die Halbestere der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure mit C₂-C₁₀-Alkandiolen, wie 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und 4-Hydroxybutylmethacrylat. Neben den oder anstelle der Hydroxyalkylestern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure können zur Einführung von Doppelbindungen in das Urethan(meth)acrylat-Prepolymer auch andere

hydroxylgruppenhaltige Ester der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure, wie Trimethylolpropandiacrylat bzw. Dimethacrylat sowie Hydroxygruppen tragende Amide der Acrylsäure und der Methacrylsäure, wie 2-Hydroxy-ethylacrylamid und 2-Hydroxyethylmethacrylamid eingesetzt werden.

Geeignete Kettenverlängerungsmittel (Komponente C1) sind aliphatische Di- oder Polyole mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 2,2-Bis(4'-hydroxycyclohexyl)propan, Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Erythrit und Sorbit; Di- oder Polyamine mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie Ethylendiamin, 1,3-Propandiamin, 1,2-Propandiamin, Neopentandiamin, Hexamethylendiamin, Octamethylendiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin-3,3'-[1,2-Ethanediylobis(oxy)]bis-1-propanamine, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin-3,3'. [1,3-Butanediylobis(oxy)-bis]-1-propanamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin-3,3'-[Oxybis(2,1-ethan-ediyloxy)]bis-1-propanamine, 2-(Ethylamino)-ethylamin, 3-(Methyl-amino)propylamin, Diethylentriamin, N3-Amin(3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin), Dipropylentriamin oder N4-Amin(N,N'-Bis(3-aminopropyl)-ethylendiamin); Alkanolamine bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie Monoethanolamin, 2-Amino-1-propanol, 3-Amino-1-propanol, 2-Amino-1-butanol, Isopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 5-Amino-1-pentanol, 2-Amino-1-pentanol, 6-Aminohexanol, Methylaminoethanol, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin, N-Methylethanolamin, N-Ethylethanolamin, N-Butylethanolamin, Diethanolamin, 3-(2-Hydroxyethylamino)-1-propanol oder Di-isopropanolamin. Di- oder Polymercaptane mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie 1,2-Ethandithiol, 1,3-Propandithiol, 1,4-Butandithiol, 2,3-Butandithiol, 1,5-Pentandithiol, 1,6-Hexandithiol, 1,8-Octandithiol, 1,9-Nonandithiol, 2,3-Dimercapto-1-propanol, Dithiothreitol, Dithioerythritol, 2-Mercaptoäthylether oder 2-Mercaptoäthylsulfide. Geeignet als Kettenverlängerungsmittel sind weiterhin oligomere Verbindungen mit zwei oder mehreren der vorgenannten reaktiven funktionellen Gruppen, beispielsweise Hydroxygruppen enthaltende Oligomere, wie Polyether, Polyester oder Hydroxy-Gruppen enthaltende Acrylat-/Methacrylat-Copolymere. Oligomere Kettenverlängerungsmittel sind in der Literatur umfangreich beschrieben und weisen in der Regel Molekulargewichte im Bereich von 200 bis 2.000 Dalton auf. Bevorzugte Kettenverlängerungsmittel sind die Di- oder Polyole mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere die aliphatischen

Dirole mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, z. B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, N opentylglykol und 1,6-Hexandiol.

- Vorzugsweise kommen im erfindungsgemäßen Verfahren Ure-
- 5 than(meth)acrylate zur Anwendung, die durch Umsetzung der Komponente B mit wenigstens einem Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren mit wenigstens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül als Komponente A erhältlich sind. Dabei werden solche Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere bevorzugt, die durch Umsetzung von einem
- 10 der vorgenannten niedermolekularen Di- oder Polyisocyanaten mit wenigstens einer der Verbindungen der Komponente C1 erhältlich sind, wobei das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen zu den reaktionsfähigen Gruppen der Komponente C1 insbesondere bei etwa 2:1 liegt. Es werden weiterhin auch solche Isocyanatgruppen ent-
- 15 haltende Verbindungen bevorzugt, die unter den Isocyanuraten und Biureten von aliphatischen oder aromatische Diisocyanaten ausgewählt sind.

- Zur Komponente C zählen weiterhin Verbindungen C2, die eine Flexibilisierung der UV-gehärteten Beschichtung bewirken. Eine Flexibilisierung kann auch dadurch erreicht werden, dass zumindest ein Teil der freien Isocyanatgruppen des Bindemittels mit Hydroxyalkylestern und/oder Alkylaminamiden längerkettiger Dicarbonsäuren, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens
- 20 6 Kohlenstoffatomen, umgesetzt sind. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder Dimerfettsäuren. Die Flexibilisierungsreaktionen können jeweils vor oder auch nach der Addition der Komponente B an die Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere durchgeführt werden.
- 30 Eine Flexibilisierung wird auch erreicht, wenn man als Kettenverlängerungsmittel C1 längerkettige aliphatische Dirole und/oder Diamine, insbesondere aliphatische Dirole und/oder Diamine mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen einsetzt.

- 35 Neben den Polymeren und/oder Oligomeren P1 können die Beschichtungsmittel einen oder mehrere Reaktivverdünner enthalten. Reaktivverdünner sind niedermolekulare, flüssige Verbindungen, die wenigstens eine, polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen. Eine Übersicht über Reaktivverdünner findet
- 40 man z. B. in J. P. Fouassier (Hrsg.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Elsevier Science Publisher Ltd., 1993, Vol. 1, p 237-240. Sie dienen üblicherweise zur Beeinflussung der Viskosität und der lacktechnischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Vernetzungsdichte.

45

Die erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungsmittel enthalten Reaktivverdünner bevorzugt in einer Menge von bis zu 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von P1 und Reaktivverdünner im Beschichtungsmittel.

5

Beispiele für Reaktivverdünnerklassen umfassen (Meth)Acrylsäure und deren Ester mit Diolen, Polyolen und Aminoalkoholen, Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbester, Vinylester gesättigter und ungesättigter Carbonsäuren, Vinylether und Vinylharnstoffe. Als

10 Beispiele seien C₂-C₁₂-Alkylenglykoldi(meth)acrylate wie 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, 1,6-Hexandiol-di(meth)acrylat und 1,12-Dodecyl-di(meth)acrylat, Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit (Poly)etherdiolen wie Di- oder Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat und Polyethylengly-

15 koldi(meth)acrylat, Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit olefinisch ungesättigten Alkoholen wie Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat und Dicyclopentadienylacrylat, Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit höherwertigen Alkoholen wie Glycerintri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat,

20 Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, weiterhin einfach ungesättigte Verbindungen wie Vinylacetat, Styrol, Vinyltoluol, Ethoxy(ethoxy)ethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Butoxyethyl(meth)acrylat und Isobornyl(meth)acrylat, außerdem zwei- oder mehrfach ungesättigte Verbindungen wie Divinylbenzol und Dimethylacrylamid. Einsetzbar sind außerdem das Umsetzungsprodukt von zwei Molen Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im Allgemeinen 36 C-Atome aufweist. Geeignet sind auch Gemische der genannten Reaktivverdünner.

Bevorzugt werden Reaktivverdünner auf Basis von Estern der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure und hierunter bevorzugt Mono- und Diacrylate sowie Mono- und Dimethacrylate, insbesondere Isobornylacrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat und Laromer® 8887 der Firma BASF AG. Ganz besonders bevorzugt werden Isobornylacrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat und Tripropylenglykoldi(meth)acrylat.

40 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten Photoinitiatoren bzw. Photoinitiatorkombinationen, wie sie üblicherweise in strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln eingesetzt werden, und die die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen bei Einwirkung von UV-Strahlung initiieren können. Strahlungshärtbare

45 Beschichtungsmittel enthalten in der Regel, bezogen auf das Gesamtgewicht aus P1 und gegebenenfalls den Reaktivverdünnern, wenigstens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,5 Gew.-% und bis

- zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 6 Gew.-%, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%, wenigstens eines Photoinitiators. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise Benzophenon und Benzophenonderivate, wie 4-Phenylbenzophenon und 4-Chlorobenzophenon, Michlers Keton, Anthron, Acetophenonderivate, wie 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Benzoin und Benzoinether, wie Methyl-, Ethyl- und Butylbenzoinether, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-(4-methyl-thio-phenyl)-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinon und seine Derivate, wie β -Methylanthrachinon und tert.-Butylanthrachinon, Acylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat und Bisacylphosphinoxide. Derartige Initiatoren sind beispielsweise die im Handel unter den Marken Irgacure[®] 184, Darocure[®] 1173 der Firma Ciba Geigy, Genocure[®] der Firma Rahn oder Lucirin[®] TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte. Bevorzugte Photoinitiatoren sind auch Phenylglyoxalsäure, deren Ester und deren Salze, die auch in Kombination mit einem der vorgenannten Photoinitiatoren eingesetzt werden können. Wegen weiterer Details sei hiermit auf die deutsche Patentanmeldung P 198 267 12.6 in vollem Umfang Bezug genommen.

- Weiterhin enthalten die Beschichtungsmittel gegebenenfalls noch übliche Hilfsmittel und/oder Additive, beispielsweise Lichtschutzmittel (z. B. HALS-Verbindungen, Benzotriazole, Oxalanilide u. ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Mattierungsmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate, oder andere, in Decklacken üblicherweise eingesetzten Additive. Diese üblichen Hilfsmittel und/oder Additive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von P1 und gegebenenfalls den Reaktivverdünnern, eingesetzt.

- Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise fließfähige bzw. flüssige Beschichtungsmittel eingesetzt. Diese können nach den üblichen Methoden, beispielsweise durch Tauchlackieren, spritzen oder Sprühen oder mit Rakeln auf die Oberflächen des zu beschichtenden Gegenstandes appliziert werden.

- Gegebenenfalls kann man die noch feuchte Beschichtung vor dem Härten mit UV-Strahlung auch einem Trocknungsschritt unterziehen. Die noch feuchte Beschichtung kann gegebenenfalls auch zunächst anvernetzt und dann mit UV-Strahlung gehärtet werden.

In der Regel wird das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel in einer Menge von 3 bis 200 g/m², vorzugsweise 5 bis 150 g/m² appliziert. Hierdurch werden Beschichtungsstärken im gehärteten Zustand von 3 bis 200 µm, vorzugsweise 5 bis 150 µm erzeugt.

5

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Beschichtungsmittel häufig in Form von Klarlacken eingesetzt, so dass sie üblicherweise keine oder nur transparente Füllstoffe und keine deckenden Pigmente enthalten. Es ist aber auch der Einsatz in Form von pigmentierten Beschichtungsmitteln möglich. In diesem Fall enthalten die Beschichtungsmittel 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eines oder mehrerer Pigmente. Ferner können die Beschichtungsmittel in diesem Fall noch 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eines oder mehrerer Füllstoffe enthalten.

Darüber hinaus ist es auch möglich, die UV-härtbaren Beschichtungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren in Form wässriger Zubereitungen einzusetzen. Derartige Bindemittel-Dispersion bzw. Emulsionen sind praktisch frei von umweltschädigenden flüchtigen Bestandteilen, wie Monomeren oder Cosolventien. Die Vernetzung nach dem hier beschriebenen Verfahren unter Schutzgasatmosphäre erfolgt dabei nach vollständiger Verdampfung des Wassers bzw. bei Spritzapplikation zusätzlich nach vollständigem Entweichen der eingeschlossenen Luft. Bezüglich der Herstellung und Verarbeitung von strahlungshärtbaren wässrigen Bindemittel-Dispersionen bzw. Emulsionen wird an dieser Stelle beispielhaft auf die EP-A 12 339 verwiesen.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können die verschiedensten Substrate beschichtet werden, beispielsweise Glas, Metallsubstrate, wie Aluminium, Stahl und andere Eisenlegierungen, weiterhin Holz, Papier, Kunststoffe und mineralische Untergründe, z. B. Betondachsteine und Faserzementplatten. Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch zur Beschichtung von Verpackungsbehältern sowie zur Beschichtung von Folien für die Möbelindustrie geeignet. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass außer planaren bzw. weitgehend planaren Gegenständen auch Körper, d. h. Gegenstände mit einer dreidimensionalen Gestaltung, mit kratzfesten Beschichtungen versehen werden können.

Zur Herstellung von Beschichtungen auf Metallsubstraten werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bevorzugt auf grunddierte oder mit einem Basislack beschichtete Metalloberflächen, z. B. Metallbleche bzw. Metallbänder, dreidimensional gestaltete Metallgegenstände, z. B. Formteile aus Metallblechen, wie Karos-

serieteile, Gehäuse, Rahmenprofile für Fenster o. ä., appliziert. Als Grundierungen können die üblicherweise eingesetzten Basislacke verwendet werden. Als Basislack kommen sowohl konventionelle als auch wässrige Basislacke zum Einsatz. Ferner ist es
5 auch möglich, die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel auf Metallsubstrate zu applizieren, die zunächst mit einer Elektrotauchlackierung und anschließend mit einer Funktionsschicht und nass-in-nass mit einem Basislack beschichtet werden. Bei den genannten Verfahren ist es im Allgemeinen erforderlich, dass der
10 Basislack und der Füller bzw. die Funktionsschicht vor Applikation des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels eingebrannt werden.

Anlagen für die Härtung von strahlungshärtbaren Beschichtungen unter normalen Atmosphärenbedingungen als auch unter strengem Sauerstoffausschluss sind dem Fachmann bekannt (vgl. z. B. R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984). Das erfindungsgemäße Verfahren kann grundsätzlich
20 in beiden Anlagentypen durchgeführt werden. Die Anlagen für eine Härtung unter normalen Atmosphärenbedingungen werden dann mit zusätzlichen Vorrichtungen versehen, mittels derer man die Bereiche der Anlage, in denen die Beschichtung gehärtet wird, beispielsweise die Härtungseinheit in einer Lackierstraße, mit einem
25 Inertgas oder einer Mischung aus Inertgas und Sauerstoff oder Luft zur Erreichung der gewünschten Sauerstoffkonzentration am Härtungsort spült. Beispielsweise kann man eine oder mehrere Düsen oder Düsenleisten für die Schutzgaszufuhr in den Öffnungen der Anlage, durch die das mit der feuchten Beschichtung versehene
30 Substrat der UV-Quelle, beispielsweise eine Quecksilber-Hochdruck-Lampe, zugeführt wird, vorsehen. Zusätzlich empfiehlt es sich, weitere Möglichkeiten der Schutzgaszufuhr im Bereich der UV-Quelle vorzusehen. Bei üblichen Apparaturen zur UV-Härtung, die eine UV-Härtungseinheit mit einer Eingangs- und einer Ausgangsöffnung und ein Transportband vorsehen, welches den noch feuchten, beschichteten Gegenstand durch die Eingangsöffnung in die Härtungseinheit, an der UV-Quelle vorbei und anschließend durch die Ausgangsöffnung aus der Härtungseinheit heraustransportiert, sieht man in der Regel wenigstens je eine Vorrichtung zum
40 Spülen mit Schutzgas, z. B. eine Düsenleiste, in der Eingangs- und der Ausgangsöffnung sowie gegebenenfalls weitere Vorrichtungen zum Spülen mit Inertgas im Innern der Härtungseinheit, z. B. in räumlicher Nähe zur UV-Quelle, vor. Die Oberflächen einheitlich geformter Körper, z. B. Karosserien und Karosserieteile, kann
45 man ähnlich der Trocknungszone einer Auto-Waschstraße, durch einen mit Schutzgas angereicherten Bereich an einer UV-Quelle vorbeiführen. Es ist ebenso möglich, die Kontur eines Körpers, der

- sich in in mit Schutzgas Bereich befindet, mit einer beweglich angeordneten UV-Quelle abzufahren. Anlagen zur UV-Härtung von Körpern, insbesondere Körpern mit einer komplexen dreidimensionalen Gestalt sind beispielsweise aus der US 4,208,587 und der WO 98/53008 bekannt. Die dort beschriebenen Anlagentypen können in der oben beschriebenen Weise für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren mit geeigneten Spülvorrichtungen für Schutzgas umgerüstet werden.
- 10 Man kann die zur Härtung eingesetzte UV-Quelle mit Düsen oder Schlitzen versehen, durch die während des Härtens, d. h. des Belichtens des mit dem feuchten Beschichtungsmittel versehenen Gegenstands, ~~beständig~~ Schutzgas strömt, so dass am Ort der Strahlungshärtung die Sauerstoffkonzentration auf den erfindungsgemä-
- 15 Ben Wert herabgesetzt wird. Die Düsen oder Schlitze sind vorzugsweise als Ring oder Kranz um die UV-Quelle angeordnet. Zur Härtung der gesamten Oberfläche eines Körpers kann man eine derartig ausgestattete UV-Quelle auch mit geeigneten Vorrichtungen, beispielsweise mittels eines Roboterarms, über den Körper führen
- 20 (vgl auch WO 98/53008).

Die Härtung der beschichteten Oberflächen mittels UV-Strahlung kann selbstverständlich auch in nach außen abgeschlossenen Räumen oder Kammern mit reduziertem Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre

25 erfolgen.

- Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass sich die gewünschten Sauerstoffkonzentrationen ohne großen technischen Aufwand realisieren lassen. Auch ist die Einsatzmenge an
- 30 Inertgas geringer als die zur Erreichung eines strikten Sauerstoffausschlusses üblicherweise erforderlich Menge, da zur Errichtung der erfindungsgemäßen Sauerstoffkonzentrationen ein Spülen mit einer Inertgasmenge ausreicht, die noch nicht zur vollständigen Verdrängung des Sauerstoffs aus der in der Härungszone
- 35 befindlichen Atmosphäre führt. Insoweit kann man das erfindungsgemäße Verfahren auch als ein Verfahren zur UV-Härtung von UV-härtbaren Beschichtungen unter reduzierter bzw. eingeschränkter Schutzgasatmosphäre bezeichnen.
- 40 Diese Vorteile kommen insbesondere bei aufwendig gestalteten Körpern zum Tragen. Bei derartigen Körpern besteht grundsätzlich das Problem, dass durch Spülen mit Inertgas ein vollständiger Ausschluss von Sauerstoff im Oberflächenbereich des Körpers nicht möglich ist. Eine UV-Härtung von mit UV-härtbaren Beschichtungen
- 45 versehenen Körpern wurde daher bislang nur in nach außen abgeschlossenen Härtungseinheiten für möglich und damit als unwirtschaftlich erachtet. Demgegenüber erlaubt das erfindungsgemäße

Verfahren für beliebig geformte Gegenstände aufgrund seiner Toleranz gegenüber Restsauerstoffmengen in den Oberflächenbereichen des beschichteten Gegenstandes eine einfache Härtung der mit inner strahlungshärtbaren Beschichtung versehenen Oberflächen. Ein
5 weiterer Vorteil liegt darin, dass die Umgebungsluft der eigentlichen Härtungseinheit, etwa in einer Lackierstraße, noch ausreichend Sauerstoff enthält und so nicht die, für abgeschlossene Räume mit Schutzgasatmosphäre, Erstickungsgefahr besteht.

- 10 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Beschichtungen weisen eine deutlich verbesserte Kratzfestigkeit auf. Unter hoher Kratzfestigkeit soll dabei ein gutes Abschneiden im Scotch-Brite Test verstanden werden. So weisen die erfindungsgemäß erhaltlichen Beschichtungen Delta-Glanz-Werte nach dem Scotch-
15 Brite-Test häufig von maximal 30 auf, wobei auch Werte von maximal 20 oder maximal 10 erreicht werden, ohne dass ein vollständiger Sauerstoffausschluss erforderlich ist.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen
20 näher erläutert. Dabei bedeuten alle Teile Gewichtsteile, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

- Aus den in den Ausführungsbeispielen angegebenen Komponenten wurden, sofern nicht ausdrücklich etwas anders angegeben
25 wird, unter intensivem Rühren mittels eines Disolvers oder eines Rührers, die Beschichtungsmittel hergestellt.
- Zur Herstellung der kratzfesten Beschichtungen wurden die in den Ausführungsbeispielen beschriebenen Beschichtungsmittel
30 mit einem Kastenrakel, Spaltgröße 200 µm, als Film auf gereinigten, schwarz eingefärbten Glasplatten aufgetragen. Die Aushärtung der Filme erfolgte in einer IST Beschichtungsanlage M 40 2x1-R-IR-SLC-So inert mit Vorrichtungen für eine Schutzgaszufuhr im Bereich der Eingangs- und Ausgangsöffnung
35 mit 2 UV-Strahlern (Wellenlängenbereich, Quecksilber-Hochdrucklampen Typ M 400 U2H und M 400 U2HC) und einer Förderband-Laufgeschwindigkeit von 10 m/min. Die Strahlendosis betrug ca. 1.800 mJ/cm². Durch Drosselung der Stickstoff-Zufuhr wurde der Sauerstoffgehalt in der Härtungszone eingestellt.
40 Die Messung des Sauerstoffgehalts im Härtungsbereich erfolgte zwischen den beiden UV-Strahlern, mit Hilfe einer Galvanoflux-Sonde (elektrochemische Zelle auf Basis eines Blei/Blei-oxid-Redoxpaares mit drei Messbereichen: 0-1.000 ppm, 0-5 % und 0-25 %). Vor jeder Härtung wurde die Sauerstoffkonzentration
45 eingestellt und zur Equilibrierung der Atmosphäre 20 min. gewartet.

- Die mechanischen Beständigkeit der unter verschiedenen Sauerstoffgehalten gehärteten Beschichtungen wurde durch Bestimmung der Pendelhärte nach König, DIN 53157, ISO 1522 und durch Bestimmung der Kratzfestigkeit mit dem Scotch-Brite-Test nach Lagerung für 24 Stunden im Klimaraum untersucht.
- Im Scotch-Brite Test wird als Prüfkörper ein 3 x 3 cm großer Siliciumcarbid modifizierter Faservlies (Scotch Brite SUFN, 3M Deutschland, 41453 Neuss) an einem Zylinder befestigt. Dieser Zylinder drückt das Faservlies mit 750 g an die Beschichtung und wird pneumatisch über die Beschichtung bewegt. Die Wegstrecke der Auslenkung beträgt 7 cm. Nach 10 bzw. 50 Doppelhüben (DH) wird im mittleren Bereich der Beanspruchung der Glanz (Sechsfachbestimmung) analog DIN 67530, ISO 2813 bei einem Einfallwinkel von 60° gemessen. Aus den Glanzwerten der Beschichtungen vor und nach den mechanischen Beanspruchungen wird die Differenz (Delta-Glanz-Wert) gebildet. Der Glanzverlust, d. h. die Delta-Glanz-Werte, sind umgekehrt proportional zur Kratzfestigkeit.

20

Beispiel 1: (Beschichtung auf Basis eines Urethanacrylats)

- 100 Teile Laromer® LR 8987: handelsübliche Mischung eines aliphatischen Urethanacrylats mit 30 Gew.-% Hexandioldiacrylat der Firma BASF AG.
Molekulargewicht ca. 650 g/mol,
Funktionalität ca. 2,8 Doppelbindungen/mol (ca. 4,5 mol/kg),
Viskosität 2-6 Pa.s (DIN EN ISO 3219).
- 2 Teile Irgacure I 184: handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba-Geigy.

Tabelle 1: Prüfergebnisse der Beschichtung Beispiel 1 bei Härtung unter verschiedenen Sauerstoffgehalten

Sauerstoffgehalt	Kratzfestigkeit(Glanzverlust)		Pendeldämpfung (s)
	10 DH	50 DH	
21% (Luft)	50,0	56,4	175
15%	9,5	15,8	183
10%	6,5	11,8	185
7%	6,7	9,3	181
5%	6,7	8,7	183
3%	4,4	8,4	182
1,3%	4,2	9,1	182
0,5%	3,9	8,0	188
340 ppm (Inert)	4,2	9,2	189

Beispiel 2: (Beschichtung auf Basis eines Polyester-Acrylats)

- 100 Teile Laromer® LR 8800: handelsübliche Mischung eines Polyesteracrylats, modifiziert mit einem aromatischen Epoxidacrylat der Firma BASF AG. Polyesteracrylat auf Basis von Trimethylolpropan und Maleinsäure.
Molekulargewicht ca. 900 g/mol,
Funktionalität ca. 3,5 (ca. 3,9 mol Doppelbindung/kg).
Viskosität 4-8 Pa.s (DIN EN ISO 3219).
- 2 Teile Irgacure I 184: handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba-Geigy.

Tabelle 2: Prüfergebnisse der Beschichtung Beispiel 2 bei Härtung unter verschiedenen Sauerstoffgehalten

15	Sauerstoffgehalt	Kratzfestigkeit (Glanzverlust)		Pendeldämpfung
		10 DH	50 DH	(s)
	21% (Luft)	77,0	78,5	99
20	11%	59,7	74,2	111
	7%	4,9	12,1	122
	5%	3,5	5,4	120
	3%	5,9	10,5	113
	1,3%	2,2	4,5	127
	0,5%	3,7	6,3	120
25	340 ppm (Inert)	3,0	5,2	116

Beispiel 3: (Beschichtung auf Basis eines Oligoetheracrylats)

- 100 Teile Laromer® LR 8863, handelsübliches Oligoetheracrylat der Firma BASF AG.
Molekulargewicht ca. 500 g/mol,
Funktionalität ca. 3 (ca. 6,0 mol Doppelbindungen/kg),
Viskosität ca. 0,1 Pa.s (DIN EN ISO 3219).
- 2 Teile Irgacure I 184: handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba-Geigy.

Tabelle 3: Prüfergebnisse der Beschichtung Beispiel 3 bei Härtung unter verschiedenen Sauerstoffgehalten

	Sauerstoffgehalt	Kratzfestigkeit (Glanzverlust)		Pendeldämpfung
		10 DH	50 DH	
	21% (Luft)	n.B.	n.B.	n.B.
5	15%	n.B.	n.B.	n.B.
	11%	60,3	67,9	164
	7%	29,0	51,7	160
	5%	2,3	5,1	175
	3%	2,6	6,7	174
10	1,4%	1,4	3,4	175
	0,5%	1,7	4,5	173
	340 ppm (Inert)	1,0	3,3	174

n.B.: nicht meßbar, da Oberfläche zu weich.

15

Beispiel 4: (Beschichtung auf Basis eines aminmodifizierten Oligoetheracrylats)

20

100 Teile Laromer® LR 8869: handelsübliches, aminmodifiziertes Oligoetheracrylat der Firma BASF AG.

Molekulargewicht ca. 550 g/mol,

Funktionalität ca. 3.

Viskosität 0,08-0,12 Pa.s (DIN EN ISO 3219).

25

2 Teile Irgacure I 184: handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba-Geigy.

Tabelle 4: Prüfergebnisse der Beschichtung Beispiel 4 bei Härtung unter verschiedenen Sauerstoffgehalten

	Sauerstoffgehalt	Kratzfestigkeit (Glanzverlust)		Pendeldämpfung
		10 DH	50 DH	
30	21% (Luft)	79,2	80,8	76
	17%	17,7	40,0	70
	15%	22,0	37,1	115
35	11%	9,5	17,7	115
	5%	5,1	12,8	118
	3%	6,0	12,2	127
	1,4%	2,8	5,3	126
	0,5%	1,9	5,6	112
40	340 ppm (Inert)	1,0	3,7	122

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen, umfassend die folgenden Schritte:

- Aufbringen wenigstens eines durch UV-Strahlung härtbaren Beschichtungsmittels auf wenigstens eine Oberfläche eines zu beschichtenden Gegenstands, wobei das Beschichtungsmittel wenigstens ein Polymer und/oder Oligomer P1 mit im Mittel wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung pro Molekül enthält,

- Aushärten des Beschichtungsmittels durch Einwirkung von UV-Strahlung,

dadurch gekennzeichnet, daßss man das Aushärten des Beschichtungsmittels unter einem sauerstoffhaltigen Schutzgas durchführt, das einen Sauerstoffpartialdruck im Bereich von 0,2 bis 18 kPa aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer und/oder Oligomer P1 einen Doppelbindungsgehalt im Bereich von 0,01 bis 1 mol/100 g P1 aufweist.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht von P1 im Bereich von 400 bis 10.000 Dalton liegt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die ethylenischen Doppelbindungen in P1 als Acrylat-, Methacrylat-, Acrylamido- oder Methacrylamidogruppen vorliegen.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass P1 ausgewählt ist unter Urethan(meth)acrylaten, Polyester(meth)acrylaten, Oligoether(meth)acrylaten und Epoxid(meth)acrylaten.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die durch UV-Strahlung härtbaren Beschichtungsmittel neben P1 einen oder mehrere Reaktivverdünner enthalten.

NAE 982/99 KSc/135 23.08.1999

-
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktivverdünner ausgewählt ist unter Verbindungen mit einer oder zwei Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen.
- 5 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der zu beschichtende Gegenstand ein Körper ist.
- 10 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Bereich einer Anlage, in dem man die Beschichtung durch Einwirkung von UV-Strahlung aushärtet, mit einem Schutzgas spült.
-

15

20

25

30

35

40

45

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen, umfassend die folgenden Schritte:

- Aufbringen wenigstens eines durch UV-Strahlung härtbaren Beschichtungsmittels auf wenigstens eine Oberfläche eines zu beschichtenden Gegenstands, wobei das Beschichtungsmittel wenigstens ein Polymer und/oder Oligomer P1 mit im Mittel wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung pro Molekül umfasst,

- Aushärten des Beschichtungsmittels durch Einwirkung von UV-Strahlung,

das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Aushärten des Beschichtungsmittels unter einem sauerstoffhaltigen Schutzgas durchführt, das einen Sauerstoffpartialdruck im Bereich von 0,2 bis 18 kPa aufweist.

25

30

35

40

45